

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-188482

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

H05K 3/38

(21)Application number : 10-365015 (71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing :

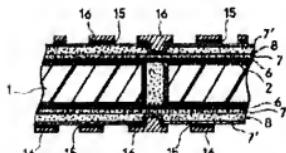
22.12.1998 (72)Inventor : O TOUTO
SHIMADA KENICHI
ASAII MOTO

(54) MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer printed wiring board in which a conductor circuit is not stripped from an interlayer resin insulating layer even under a heat cycle condition and in which low noise in a high-frequency band can be realized.

SOLUTION: An adhesive layer 7 which is situated on the side coming into contact with an internal-layer conductor board 6 on an internal-layer conductor circuit formation substrate 1 and an insulating layer 8 which is formed on the adhesive layer 7 constitute an interlayer resin insulating layer which is formed on the internal-layer conductor circuit formation substrate 1. In addition, the thickness of the adhesive layer 7 is set at 1 to 50 μ m. The thickness of the adhesive layer 7 is set at 5 to 30% of the whole thickness of the interlayer resin insulating layer. In addition, the adhesive layer 7 is formed to be an uneven shape which matches the surface shape of the internal-layer conductor circuit substrate 1.



[Claim(s)]

[Claim 1]In a multilayer printed wiring board with which the upper conductor circuit was formed via a resin insulating layer between layers provided on an inner layer conductor circuit formation board, A multilayer printed wiring board which a resin insulating layer between said layers is constituted from an adhesives layer located in a side which touches said inner layer conductor circuit on a substrate, and an insulating agent layer provided on the adhesives layer, and is characterized by the adhesives layer thickness being 1 micrometers or more and less than 50 micrometers.

[Claim 2]In a multilayer printed wiring board with which the upper conductor circuit was formed via a resin insulating layer between layers provided on an inner layer conductor circuit formation board, A multilayer printed wiring board which a resin insulating layer between said layers is constituted from an adhesives layer located in a side which touches said inner layer conductor circuit on a substrate, and an insulating agent layer provided on the adhesives layer, and is characterized by making the adhesives layer thickness not less than 5% of thickness of the whole resin insulating layer between layers, and less than 30%.

[Claim 3]In a multilayer printed wiring board with which the upper conductor circuit was formed via a resin insulating layer between layers provided on an inner layer conductor circuit formation board, A multilayer printed wiring board constituting a resin insulating layer between said layers from an adhesives layer located in a side which touches said inner layer conductor circuit on a substrate, and an insulating agent layer provided on the adhesives layer, and doubling the adhesives layer in the shape of [of said inner layer conductor circuit formation board] surface type, and forming it in rugged form.

[Claim 4]A multilayer printed wiring board given in any 1 of the Claims 1-3, wherein said adhesives layer consists of polyolefin system resin which has a polar group.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]About a multilayer printed wiring board, this invention is excellent in the adhesion of the resin insulating layer between layers, and a conductor circuit, and relates to a multilayer printed wiring board effective in the noise suppression of a high frequency band signal.

[0002]

[Description of the Prior Art]From a request called a densification in the latest printed wired board, the manufacturing method by an additive process attracts attention. Since this method is not the method of forming a pattern only by etching like the conventional subtractive process, it can expect fine pattern-ization. As such technology, for example to JP,H4-55555,B. After forming the resin insulating layer between layers by epoxy acrylate on a conductor circuit formation board, providing the opening for viaholes with the photolithographic method, roughening the surface and providing plating resist, the method of carrying out nonelectrolytic plating and forming a conductor circuit and a viahole is proposed. However, in order adhesion with a conductor circuit is bad since the resin insulating layer between layers is formed only by epoxy acrylate in the case of this method, and to improve adhesion with a conductor circuit by one side. The conductor circuit surface had to be roughened, and now, when the signal of high frequency was made to spread, there was a problem that delay of signal propagation arose from a signal spreading only the surface portion of a conductor circuit in response to the influence of surface roughening for a skin effect.

[0003]On the other hand, JP,S61-193845,A and JP,H9-326561,A has disclosed the technology of making the resin insulating layer between layers into two-layer structure, and constituting the substrate side from resin which is excellent in adhesion with metal. For example, in JP,S61-193845,A, it is used as a resin insulating layer between layers which consists of a 50-micrometer-thick denaturation polyolefin film and a 1-mm-thick nonpolar polyolefin film. On the other hand, the resin insulating layer between layers of the indication to JP,H9-326561,A is 30-70 micrometers in thickness of the first insulating layer, and is 70 micrometers or less in thickness of the second insulating layer.

[0004]

[Problem to be solved by the invention]However, in inventors' research, even if carried out with such technology, in addition under heat cycle conditions, the problem that a conductor circuit and the resin insulating layer between layers exfoliated was seen. The new problem that a noise moreover occurred to the signal of a high frequency band was also encountered. Then, the purpose of this invention is to propose the structure of a multilayer printed wiring board where there is no exfoliation between a conductor circuit and the resin insulating layer between layers, and low noise-ization of a high frequency band signal can moreover be realized under heat cycle conditions.

[0005]

[Means for solving problem]In order to realize the purpose of upper **, as a

result of inquiring wholeheartedly, inventors, The cause of exfoliation between a conductor circuit and the resin insulating layer between layers and the noise of a high frequency band signal carried out the knowledge of originating in the ratio of the structure of the resin insulating layer between multilayer-like layers especially adhesives layer thickness, and the thickness of an adhesives layer and an insulating agent layer, and the form of an adhesives layer, and it thought out to this invention. That is, this invention considers the following 1 – 3 as summary composition.

[0006] 1. In the multilayer printed wiring board with which the upper conductor circuit was formed via the resin insulating layer between layers provided on the inner layer conductor circuit formation board, The multilayer printed wiring board which the resin insulating layer between said layers is constituted from an adhesives layer located in the side which touches said inner layer conductor circuit on a substrate, and an insulating agent layer provided on the adhesives layer, and is characterized by the adhesives layer thickness being 1 micrometers or more and less than 50 micrometers.

2. In the multilayer printed wiring board with which the upper conductor circuit was formed via the resin insulating layer between layers provided on the inner layer conductor circuit formation board, The multilayer printed wiring board which the resin insulating layer between said layers is constituted from an adhesives layer located in the side which touches said inner layer conductor circuit on a substrate, and an insulating agent layer provided on the adhesives layer, and is characterized by making the adhesives layer thickness not less than 5% of the thickness of the whole resin insulating layer between layers, and less than 30%.

3. In the multilayer printed wiring board with which the upper conductor circuit was formed via the resin insulating layer between layers provided on the inner layer conductor circuit formation board, The multilayer printed wiring board having constituted the resin insulating layer between said layers from an adhesives layer located in the side which touches said inner layer conductor circuit on a substrate, and an insulating agent layer provided on the adhesives layer, and having doubled the adhesives layer in the shape of [of said inner layer conductor circuit formation board] surface type, and forming it in uneven shape.

[0007]

[Mode for carrying out the invention] The first feature of this invention constitutes the resin insulating layer between layers from an adhesives layer located in the side which touches the internal-layer (lower layer) conductor circuit on a substrate, and an insulating agent layer provided on the adhesives layer, and there is in the adhesives layer thickness having been 1 micrometers or more and less than 50 micrometers.

[0008] Here, adhesives layer thickness of an adhesion effect will be small in less than 1 micrometer, and exfoliation will occur between a conductor circuit and an insulating agent layer at the time of a thermo cycle. In this invention, to metal (inner layer conductor circuit) and the resin to stick. Polarity is given,

since a coefficient of thermal expansion differs from the nonpolar resin which constitutes said insulating agent layer, if this adhesives layer thickness shall be not less than 50 micrometers, at the time of a thermo cycle, a crack will occur in an adhesives layer and exfoliation will occur between a conductor circuit and a resin insulating layer after all. That is, as for the adhesives layer thickness which consists of resin to which polarity was given, it is effective to prepare to 1 micrometers or more and less than 50 micrometers, and the thermo cycle proof nature of the resin insulating layer between layers improves remarkably within such restrictive limits. This adhesives layer thickness has the optimal range of 2-30 micrometers.

[0009]There is the second feature of this invention in adhesives layer thickness making the ratio of adhesives layer thickness and the thickness of an insulating agent layer not less than 5% of the thickness of the whole resin insulating layer between layers, and less than 30%. Generally, polarity is given and metal (a conductor circuit and a roughened layer) and the resin to stick have a high dielectric constant. Therefore, since the influence of the electrical property of an adhesives layer is less than the conductor circuit by the side of the upper layer (outer layer) in less than 5% of the resin insulating layers between layers in adhesives layer thickness, the dielectric constant differences by the side of the upper layer (outer layer) and a lower layer (internal layer) differ greatly, so, an impedance match is no longer acquired, and it becomes a cause of a noise. On the contrary, in not less than 30%, the electrical property of an adhesives layer is strong even to the conductor circuit by the side of the upper layer (outer layer), the resin insulating layer between layers influences, the average dielectric constant of the resin insulating layer between layers becomes high, and it becomes easy to generate a noise too. That is, it becomes possible to reduce a noise to such an extent that the conventional prediction is exceeded far by preparing the adhesives layer thickness which consists of resin to which polarity was given to not less than 5% of the thickness of the whole resin insulating layer between layers, and less than 30%. As for adhesives layer thickness, it is desirable to use 10% - 25% of thickness of the whole resin insulating layer between layers.

[0010]An adhesives layer has the third feature of this invention in the composition of the point currently formed as a rugged surface according to the shape of surface type of an inner layer conductor circuit formation board. Generally, in the surface of a conductor circuit formation board, although the conductor circuit is formed therefore, unevenness exists. By considering it as the adhesives layer made into uneven shape as it was according to unevenness of a substrate face, this invention enlarges a touch area (interface) with the insulating agent layer formed on it. Even when it had such composition and a crack occurs in an adhesives layer, the exfoliation which can stop progress of the crack on the side of a lower layer (internal layer) conductor circuit, and is generated by extension between the conductor circuit at the time of a thermo cycle and the resin insulating layer between layers can be controlled effectively. And without raising the average dielectric constant of the resin

insulating layer between layers by having such composition, the dielectric constant difference by the side of the upper layer (outer layer) and a lower layer (internal layer) can be made small, and prevention of noise generating is attained.

[0011]Resin with a polar group is used as resin of the above-mentioned adhesives layer in this invention. Use of the polyolefin system resin which gave especially polarity is desirable. This is because it excels in adhesion with metal (conductor circuit). As an example of this polyolefin system resin, although thermosetting polyolefin resin or thermoplastic polyolefin system resin can be used, especially use of thermosetting polyolefin resin is preferred. When this Reason manufactures a multilayer printed wiring board, it will provide an insulating agent layer further on the adhesives layer which consists of polyolefin system resin, but it is because there is no modification by hot press and there are few position gaps of a viahole, when polyolefin system resin by the side of a lower layer is a thermosetting thing. In the case of heat plasticity type polyolefin resin, a fracture toughness value is high and it excels in the effect which controls the crack which originates in the difference of a coefficient of thermal expansion with a conductor circuit and resin at the time of a thermo cycle, and is generated. As for this heat plasticity type polyolefin resin, it is preferred that the melting point is not less than 200 **. Although this Reason provides a solder layer and a solder bump in a printed wired board for mounting, it is because heating is needed for not less than 200 ** and melting of an adhesives layer can be prevented at the time of this heating, in order to form a solder layer and a solder bump.

[0012]What has structure as shown in the following 1 – 4 as the above-mentioned polyolefin system resin used as resin for adhesives layers in this invention is preferred.

1. Resin which consists of one sort of repeating units shown with the following structural formula.

[Chemical formula 1]

2. Resin which consists of that in which two or more kinds from which it differs of the repeating units shown with the following structural formula carried out copolymerization.

[Chemical formula 2]

3. Resin which has a repeating unit shown with the following structural formula and in which a double bond, oxide structure, lactone structure, and mono or poly cyclopentadiene structure in the molecule main chain.
[Chemical formula 3]

4. Resin in which the resin chosen from the group of mixed resin of resin and thermosetting resin which are chosen from the group of the mixed resin which mixed two or more sorts of resin chosen from the group of the aforementioned 1, 2, and 3, the aforementioned 1, 2, and 3 or the aforementioned 1, 2, and 3 constructed the bridge mutually. When calling it "resin" by this invention, it is a concept which includes what is called "polymer" and "oligomer."

[0013] Explain resin 1 - 3 in full detail. The Reason for adopting resin of 1 - 3 including the structure of the repeating unit mentioned above is possible [considering it as heat-hardened type polyolefine], without reducing a fracture toughness value. Here, as an alkyl group adopted as X in said repeating unit, at least one or more sorts chosen from a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, an isobutyl group, and t-butyl group are desirable. Here, as unsaturated hydrocarbon of C2-C3 which are adopted as X in said repeating unit, at least one or more sorts chosen from $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$, and an acetylenic group are desirable.

[0014] As an oxide group adopted as X in said repeating unit, an epoxy group and a propoxy group are desirable and at least one or more sorts chosen from beta-lactone group, gamma-lactone group, and delta-lactone group are desirable as a lactone group. The Reason for adopting unsaturated hydrocarbon of C2-C3, an oxide group, a lactone group, and a hydroxyl group as X in a repeating unit is that reactivity is high and it is easy to construct a bridge in the resin (in this case, oligomer) containing these functional groups. The Reason for setting n to 1-10000 is that it will become solvent insolubility

and will become difficult to treat if n exceeds 10000. In resin of the aforementioned 3, that in which the repeating unit shown with the following structural formula and the repeating unit of $\cdot(\text{CH}=\text{CH})_m\cdot$ or $\cdot(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_m\cdot$ carried out copolymerization as a double bond structure in a molecule main chain is good. Here, m is set to 1-10000.

[Chemical formula 4]

In resin of the aforementioned 3, epoxy structure is good as an oxide structure of a molecule main chain. As a lactone structure of a molecule main chain, beta-lactone and gamma-lactone structure are desirable. As a mono and polycyclopentadiene of a molecule main chain, the structure chosen from a cyclopentadiene and bicyclopentadiene is employable. said copolymerization -- a repeating unit $\cdots\text{ABAB}\cdots$ the case where alternating copolymerization is carried out like ... a repeating unit $\cdots\text{ABAABAAAAB}\cdots\text{AAAABBB}$ when carrying out random copolymerization like ... there is a case like ... where block copolymerization is carried out.

[0015]Next, resin of 4 is explained. Resin of 4 is the resin in which resin chosen from a group of mixed resin of resin and thermosetting resin which are chosen from a group of mixed resin which mixed two or more sorts of resin chosen from a group of the aforementioned 1, 2, and 3, the aforementioned 1, 2, and 3 or the aforementioned 1, 2, and 3 constructed the bridge mutually.

When mixing two or more sorts of resin chosen from a group of the aforementioned 1, 2, and 3 among these, resin powder is dissolved in an organic solvent, or thermofusion is carried out, and it mixes. Also when mixing resin and thermosetting resin which are chosen from a group of the aforementioned 1, 2, and 3, resin powder is dissolved in an organic solvent and it mixes. In this case, it is desirable to use at least one sort chosen from heat-hardened type polyolefin resin, an epoxy resin, phenol resin, polyimide resin, and bismaleimide triazine (BT) resin as thermosetting resin to mix.

[0016]When you make resin chosen from a group of the aforementioned 1, 2, and 3 construct a bridge mutually, let a double bond in unsaturated hydrocarbon of C2-C3, an oxide group, a lactone group, a hydroxyl group, and a molecule main chain, oxide structure, and lactone structure be the joint hands for bridge construction. by introducing few polar groups, polyolefin system resin can boil adhesion with a conductor circuit markedly, and can raise it. 3 or less and a dielectric dissipation factor have a dielectric constant lower than 0.05 or less and an epoxy resin, and there is no propagation delay

also by a signal of high frequency. Heat resistance is also equal compared with an epoxy resin, and exfoliation of a conductor circuit is not seen with solder melting temperature, either. As an introducing method of a polar group, a method of carrying out denaturation processing with unsaturation aliphatic carboxylic acid or its anhydride is common. As unsaturation aliphatic carboxylic acid, maleic acid, itaconic acid, citraconic acid, acrylic acid, and these acid anhydrides are desirable. A Sumitomo 3M trade name 1592 is mentioned as a commercial item with polarity used by this invention of heat-hardened type polyolefin resin.

[0017]Next, as for the insulating agent layer formed on the above-mentioned adhesives layer, in this invention, it is preferred to constitute from thermosetting resin, thermoplastics, or these compound resin. As the thermosetting resin, it may be sensitization-ized if needed, for example, as thermosetting resin, At least one sort chosen from heat-hardened type polyolefin resin, an epoxy resin, polyimide resin, phenol resin, bismaleimide tor gin resin, the heat-hardened type polyolefin resin of non-polarity, and arylation polyphenylene ether (Asahi Chemical A·PPE) can be used.

[0018]On the other hand as an example of thermoplastics, a polymethyl pentene (PMP), Engineering plastics, such as polystyrene (PS), polyether sulphone (PES), polyphenylene ether (PPE), and a polyphenylene sulfide (PPS), and thermoplastic polyolefin resin of non-polarity can be used. The melting point especially As not less than 200 degrees C heat plasticity type polyolefin resin, the Mitsui Chemicals trade name TPX (melting point 240 degrees C) and trade name SPS made from the Idemitsu petrochemistry (melting point 270 degrees C) can be used. X [in / in the TPX / said repeating unit] is resin of an isobutyl group, and SPS is an example of the resin in which the X concerned has syndiotactic structure by a phenyl group.

[0019]In this invention, the above-mentioned insulating layers may be the adhesives for nonelectrolytic plating. Especially as an example of these adhesives for nonelectrolytic plating, a heat resistant resin particle of fusibility has optimal thing which it comes to distribute in acid or heat resistant resin which is not hardened [poorly soluble] to an oxidizer to acid or an oxidizer by which curing treatment was carried out. dissolution removal of the heat resistant resin particle is carried out by processing it with acid and an oxidizer -- the surface -- an octopus -- it is because a roughened surface which consists of a jar-like anchor is formed.

[0020]As said heat resistant resin particle which is used in the above-mentioned adhesives for nonelectrolytic plating and by which especially curing treatment was carried out, ** Floc which mean particle diameter condenses heat resistant resin powder of 10 micrometers or less, and ** mean particle diameter made condense heat resistant resin powder of 2 micrometers or less, Heat-resistant powdered resin powder and mean particle diameter whose mean particle diameter is 2·10 micrometers ** A mixture with heat resistant resin powder of 2 micrometers or less, ** False particles to which one sort is made to come to adhere even if the surface of heat resistant resin powder

whose mean particle diameter is 2·10 micrometers has little mean particle diameter either as for heat resistant resin powder of 2 micrometers or less or inorganic powder, ** It is desirable for heat-resistant powdered resin powder and mean particle diameter whose mean particle diameter is 0.1·0.8 micrometer to exceed 0.8 micrometer, and to use a mixture with heat resistant resin powder below 2 micrometers and heat-resistant powdered resin powder whose ** mean particle diameter is 0.1·1.0 micrometer. It is because these can form a more complicated anchor. A thing which is chosen from an epoxy resin stiffened with an amine system hardening agent and amino resin as an example of the above-mentioned heat resistant resin powder and which use one sort few is desirable. This is because it decomposes and is easy to dissolve from an oxidizer or acid.

[0021]On the other hand, it is desirable to use at least one sort chosen from an epoxy resin, phenol resin, bismaleimide triazine resin, and polyimide resin which were stiffened with an imidazole hardening agent as an example of heat resistant resin. The depth of a roughened surface is good to be referred to as $R_{max}=0.01\cdot20$ micrometer, in order to secure adhesion. In a semiadditive process, 0.1·5 micrometers is especially good. It is because an electroless plating film is removable, securing adhesion. Now, in this invention, on the above-mentioned insulating agent layer, an adhesives layer which is further excellent in adhesion with metal is provided, and it is good for it also considering a resin insulating layer between what is called layers as three layers. This is for improving the adhesion of a resin insulating layer between layers, and the upper (outer layer) conductor circuit.

[0022]In this invention, a conductor circuit may be formed via a roughened layer on an adhesives layer for nonelectrolytic plating, the [of the long period type periodic table] -- the [from 4A fellows] -- it may form on a resin insulating layer between layers in which a metal layer which consists of the 4th · an element of the 7th cycle, aluminum, or at least one sort of metal chosen from among tin to 1B fellows was formed, or an adhesives layer for nonelectrolytic plating. Especially a layer of these metal is because adhesion with various resin is excellent.

[0023]the [said] -- the [from 4A fellows] -- it is desirable to use at least one sort chosen from nickel, Co, Cr, Ti, and the precious metals as metal chosen from an element of the 4th · the 7th cycle to 1B fellows. As the precious metals, Pd, Au, and Pt are preferred. As for thickness of this metal layer, it is desirable to be referred to as 0.02 micrometer · 0.2 micrometer. If this Reason is made into a thickness of 0.02 micrometers or more, the adhesion of a resin insulating layer between layers and a conductor circuit is securable, It is because stress not only can prevent a crack which becomes a cause and is generated, but will, on the other hand, tend to carry out etching removal of the metal layer between conductor circuits after conductor circuit formation when a metal layer is formed by sputtering if it is 0.2 micrometer or less. The above-mentioned metal layer is formed by methods, such as nonelectrolytic plating, electrolysis plating, sputtering, vacuum evaporation, and CVD.

[0024]Next, how to manufacture the multilayer printed wiring board concerning this invention is explained.

(1) First produce the inner layer conductor circuit formation board in which the inner layer copper pattern was formed on the surface of the substrate. As an example of this substrate, at least one sort chosen from a glass epoxy board, a polyimide substrate, a bismaleimide triazine resin substrate, a fluororesin board, and a polyolefin resin board is used. Formation of the copper pattern to this substrate is performed by etching copper clad laminate. formation of the through hole to this substrate should put on a breakthrough with a drill first -- nonelectrolytic plating is performed and formed in the wall surface and copper foil surface of this breakthrough. As the nonelectrolytic plating, copper plating is good. like a fluorine resin substrate, when the covering power of plating is a bad substrate, it is preferred to perform surface treatment processing of pretreatment liquid (trade name tetra -- dirty), plasma treatment, etc. which consists of organic acid etc. Electrolysis plating for thickness attachment is performed after the above-mentioned nonelectrolytic plating. Copper plating is recommended to this electrolysis plating.

[0025]As a desirable example of this invention, roughening treatment of the surface of a through hole wall and an electrolysis plating film is carried out. This roughening treatment has some which carried out spray treatment of the mixed water solution of melanism (oxidation) reduction processing, organic acid, and the second copper complex, and performed it, or performed the needlelike alloy plating of the copper-nickel phosphorus, and were made into the roughened layer. Filled up with conductive paste in a through hole if needed, further, a wrap conductor layer (through hole coated-conductors layer) may be provided, and this conductor layer forms this conductive paste with nonelectrolytic plating or electrolysis plating.

[0026](2) Provide the resin insulating layer between layers on the inner layer conductor circuit formation board which finished processing of the above (1). An adhesives layer is formed first. This adhesives layer is formed by applying non-sclerosing solution, or carrying out heat pressing of the resin of film state, and laminating it. At this time, the adhesives layer is formed in one field of an insulating agent layer (build-up), the adhesives layer side may be forced on a substrate, and heat pressing of this build-up layered product may be carried out, and it may be formed so that it may mention later. Subsequently, an insulating agent layer is formed on the above-mentioned adhesives layer. Formation of this insulating agent layer is formed by applying non-sclerosing solution on an adhesives layer, or carrying out heat pressing of the film like resin, and laminating it. It is good also as an insulating agent layer to carry out heat pressing of the resin film which provided the metal layer. It is good also as three layers to provide an adhesives layer further on this insulating agent layer if needed.

[0027](3) Next, in order to secure an electrical link with a lower layer conductor circuit to the above-mentioned resin insulating layer between layers, provide an opening in an insulating agent layer. Drilling of this

opening is performed in a laser beam. At this time, the laser beam used has carbon dioxide gas laser, ultraviolet laser, excimer laser, etc. A ***** case performs desmear treatment in a laser beam. Desmear treatment can be performed using the oxidizer which consists of solution, such as chromic acid and a permanganate, and may be processed by oxygen plasma, the mixed plasma of CF4 and oxygen, corona discharge, etc. It is advantageous in order to tend to carry out next CVD and PVD processing, since especially the mixed plasma of CF4 and oxygen can introduce hydrophilic radicals, such as a hydroxyl group and a carbonyl group, into the resin surface.

[0028](4) the [which was mentioned above on the surface of the resin insulating layer between layers in which the opening was formed / account] -- the [from 4A fellows] -- form the metal layer which consists of at least one sort of metal chosen from the 4th - the element of the 7th cycle, aluminum, and tin to 1B fellows with PVD or a CVD method. As PVD, vacuum deposition, such as sputtering and ion beam sputtering, is mentioned concretely. As a CVD method, ARIRUSHIKURO pentadiphenylpalladium, PE-CVD (Plasma Enhanced CVD) etc. which use organic metals (MO), such as dimethyl gold acetyl acetate, tin tetramethyl acrylonitrile, and dicobaltoctacarbonyl acrylonitrile, as a feed material are mentioned concretely. If the insulating agent layers which constitute the resin insulating layer between said layers are the adhesives for nonelectrolytic plating, they will perform surface roughening. For example, if it is the adhesives for nonelectrolytic plating with which acid or the oxidizer which was mentioned above, and by which curing treatment was carried out comes to distribute the heat resistant resin particle of fusibility in acid or the heat resistant resin which is not hardened [poorly soluble] to an oxidizer, dissolution removal of the heat resistant resin particle is carried out by processing with acid and an oxidizer -- the surface -- an octopus -- the roughened surface which consists of a jar-like anchor is formed.

[0029](5) in the above (4) -- the -- the [from 4A fellows] -- when the metal layer which consists of at least one sort of metal chosen from the 4th - the element of the 7th cycle, aluminum, and tin to 1B fellows is provided, provide the electroless plating film of a next step, and a metal layer of the same kind by sputtering etc. This is in order to improve compatibility with an electrolysis plating film. Specifically, it is desirable to provide a copper layer by sputtering.

[0030](6) Next, perform nonelectrolytic plating on the above-mentioned metal layer. This nonelectrolytic plating has the optimal copper plating, and it makes it a thickness of 0.1-5 micrometers. This Reason is for carrying out etching removal, without spoiling the function as a conductive layer of electrolysis plating performed behind. Next, plating resist is formed. A photosensitive dry film is laminated, plating resist is exposed, and the development of it is carried out and it is performed. Next, electrolysis plating is performed by making an electroless plating film into a plating bar, and thickness attachment of the conductor circuit is carried out. As for an electrolysis plating film, 5-30 micrometers is good.

[0031]the [under the electroless plating film after exfoliating plating resist,

and/or plating resist] -- the [from 4A fellows] -- it is considered as the conductor circuit which carried out etching removal of the metal layer which consists of at least one sort of metal chosen from the 4th - the element of the 7th cycle, aluminum, and tin, and became independent to 1B fellows. As the etching reagent, persulfate solution, such as a sulfuric acid-hydrogen-peroxide-solution solution, ammonium persulfate, sodium persulfate, and potassium persulfate, ferric chloride, the solution of a cupric chloride, chloride, nitric acid, heat dilute sulfuric acid, etc. can be used. The printed wired board multilayered by repeating the process of aforementioned (2) - (6) if needed is obtained. Although the above explanation is the example which formed the conductor circuit with the semiadditive process, it can also adopt a fully-additive process as a manufacturing method of this invention.

[0032]

[Working example](Working example 1)

(1) At 12 micrometers, the thickness of the copper foil 2 made BT resin copper clad laminate whose thickness of the core substrate 1 is 0.8 mm the charge of a start material (drawing 1a). First, after it shall etch this copper clad laminate with sulfuric acid / hydrogen-peroxide-solution solution and thickness shall be 3 micrometers, Carried out drill drilling, and provided the opening (drawing 1b), next palladium tin colloid was made to adhere, nonelectrolytic plating was performed for 30 minutes with the degrees of solution temperature of 70 ** by the following presentation, and a 0.7-micrometer electroless plating film was formed in the entire substrate.

[Electroless plating liquid]

EDTA 150 g/l copper sulfate 20 g/lHCHO 30 ml/lNaOH 40 g/lalpha and alpha'-bipyridyl 80 mg/lPEG 0.1 g/l [nonelectrolytic plating conditions]

It is 70 degrees C in the degrees of solution temperature, and is 30 minutes.

[0033]Subsequently, electrolytic copper plating for thickness attachment was performed on the following conditions, and the 15-micrometer-thick electrolytic copper plating film was formed (drawing 1c).

[Electrolysis plating liquid]

Sulfuric acid 180 g/l copper sulfate 80 g/l additive agent (ATOTEKKU Japan trade name KAPARASHIDO GL)

1 ml/l [electrolysis plating conditions]

Current density 1 A/dm² time 30-minute temperature Room temperature[0034](2) NaOH (10 g/l), NaClO₂ (40 g/l) after washing a substrate in cold water and drying, An oxidation bath (melanism bath), NaOH (10 g/l), and NaBH₄ (6 g/l) were made into the reduction bath for Na₃PO₄ (6 g/l), and the roughened layer 4 was formed in a conductor circuit and all the surfaces of the through hole 3 (drawing 1d).

[0035](3) And by screen-stencil, it was filled up with the conductive paste 5 including a copper grain child in the through hole 3, and it was dried and stiffened (drawing 1e). By belt sander polish using the belt abrasive paper (made by Sankyo Rikagaku) of #400, the paste 5 overflowing from the roughened surface 4 and the through hole 3 was removed, and the flattening of

the surface was carried out. Subsequently, in order to remove the crack by said belt sander polish, buffing was performed until it was set to 3 micrometers in thickness.

[0036](4) After the above (3) gave the palladium colloid catalyst to the substrate face which carried out the flattening in accordance with the conventional method, the 0.6-micrometer-thick non-electrolytic copper plating film 6 was formed by performing nonelectrolytic plating (drawing 1f).

[0037](5) subsequently -- performing electrolytic copper plating on condition of the following, and forming a 15-micrometer-thick electrolytic copper plating film -- the thickness of the conductor layer 6 -- the wrap conductor layer 6 was formed for the conductive paste 5 which attached and with which the through hole 3 was filled up. Since this conductor layer 6 functions as a voltage plane and a ground layer, a pattern does not become but is a plain-like.

[Electrolysis plating liquid]

Sulfuric acid 180 g/l copper sulfate 80 g/l additive agent (ATOTEKKU Japan trade name KAPARASHIDO GL)

[Electrolysis plating conditions]

Current density 1 A/dm² time 30-minute temperature Room temperature
[0038](6) It laminated to both sides of the substrate 1 by pressure 10 kg/cm², carrying out temperature up of the 5-micrometer-thick heat-hardened type polyolefin resin sheet (Sumitomo 3M trade name 1592) to the temperature of 50-180 degrees C, and the adhesives layer 7 was formed in them (drawing 2a).
[0039](7) Further, the following 1- 3 were mixed and the adhesives for nonelectrolytic plating for the insulating agent layers 8 were obtained.

1 . The acrylic ghost of cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make, molecular weight 2500) 25% 35 weight sections, They are photosensitive monomer (Toagosei make, ARONIX M315) 3.15 weight section, defoaming agent (Sannopuko make, S-65) 0.5 weight section, and NMP 3.6 Stirring mixing of the weight section was carried out.

2 . -- polyether sulphone (PES) 12 weight section and an epoxy resin particle (Mitsuhiko -- transformation -- make.) mean particle diameter [] of a polymer pole -- a 1.0-micrometer thing -- 7.2 weight section and mean particle diameter [] -- after mixing 3.09 weight sections for a 0.5-micrometer thing, NMP30 weight section was added further and stirring mixing was carried out by the bead mill.

3 . The amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], 2E4 MZ-CN) duplex, the amount part of photoinitiator (Ciba-Geigy make, IRGACURE I-907) duplex, and photosensitizer (the Nippon Kayaku make, DETX-S) 0.2 Stirring mixing of a weight section and the NMP 1.5 weight section was carried out.

[0040](8) These adhesives for nonelectrolytic plating are applied by a roll coater on an adhesives layer, After neglecting it for 20 minutes by a horizontal state, perform desiccation for 30 minutes at 60 degrees C, and it exposes by 3000 mJ/cm² with an ultrahigh pressure mercury lamp. It hardened by carrying out heat treatment of an hour at 100 degrees C, after that 5 hours at

150 degrees C, the 30-micrometer-thick insulating agent layer 8 was laminated, and the resin insulating layer between layers was formed (drawing 2 b).

[0041](9) The opening 9 50 micrometers in diameter was formed in the resin insulating layer between layers in carbon dioxide gas laser with a wavelength of 10.4 micrometers (drawing 2 c).

[0042](10) The substrate in which the opening 9 for viahole formation was formed is immersed in chromic acid for 19 minutes, and dissolution removal of the epoxy resin particle which exists in the adhesives layer agent surface for nonelectrolytic plating is carried out, The surface of the adhesives layer concerned was roughened (10 shows a roughened surface), and after being immersed in the neutralized solution (made by SHIPUREI) after that, it rinsed (drawing 2 d).

[0043](11) The catalyst core was given to the surface of the insulating agent layer 8 using the adhesives for nonelectrolytic plating, and the opening 9 for viaholes by giving a palladium catalyst (product made from ATOTEKKU) to the substrate which performed the surface roughening process (a roughening depth of 3 micrometers) (drawing 3 a).

[0044](12) The substrate was immersed during the non-electrolytic copper plating bath of the presentation shown below, and the 0.6-micrometer-thick non-electrolytic copper plating film was formed in the whole split face. At this time, since the plating film was thin, unevenness was observed on the electroless plating film surface.

[Nonelectrolytic plating solution]

EDTA 150 g/l copper sulfate 20 g/lHCHO 30 ml/lNaOH 40 g/lalpha and alpha'-bipyridyl 80 mg/lPEG 0.1 g/l[Nonelectrolytic plating conditions]

It is 70 degrees C in the degrees of solution temperature, and is 30 minutes.

[0045](13) The commercial photosensitive dry film was stuck on the non-electrolytic copper plating film, the mask was laid, the development was carried out by exposure and 0.8% sodium carbonate by 100 mJ/cm², and 15-micrometer-thick plating resist was provided (drawing 3 b).

[0046](14) After ranking second and rinsing a substrate with 10·35 ** water, electrolytic copper plating was performed on condition of the following, and the 15-micrometer-thick electrolytic copper plating film 13 was formed (drawing 3 c).

[electrolysis plating solution]

Copper sulfate 180 g/l copper sulfate 80 g/l additive agent (made in Adtec Japan, a trade name: KAPARASHIDO GL)

1 ml/l[Electrolysis plating conditions]

Current density 1 A/dm² time 30-minute temperature Room temperature

[0047](15) And after carrying out the strip of the plating resist 12 by KOH 5%, Dissolution removal was carried out by etching using the mixed liquor of sulfuric acid and hydrogen peroxide of the electroless plating film under the plating resist 12, and the conductor circuit 14 (a viahole is included) with a thickness of 15 micrometers which consists of a non-electrolytic copper plating

film and an electrolytic copper plating film was formed (drawing 3 d).
[0048](Working example 2)

(1) (1) - (6) of the working example 1 was carried out.

Cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make, molecular weight 2500) (2) 35 weight sections, Defoaming agent (Sannopuko make, S-65) 0.5 A weight section, polyether sulphone (PES) 12 weight section, The resin liquid which mixed the amount part of imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], 2E4 MZ-CN) duplexes and NMP30 weight section was applied to the polyethylene terephthalate film, desiccation for 30 minutes was performed at 60 degrees C, and the insulating resin film was prepared.

The above-mentioned resin film was laminated on the substrate of (3) and (1), heat pressing was carried out by the pressure of 10 kg / cm², carrying out temperature up to the temperature of 50-180 degrees C, and the insulating agent layer 8 was formed.

(4) It laminated to both sides of the substrate by the pressure of 10 kg / cm², carrying out temperature up of the 5-micrometer-thick heat-hardened type polyolefin resin sheet (made in Sumitomo 3M: trade name 1592) to the temperature of 50-180 degrees C, adhesives layer 7' was provided in them, and the resin insulating layer between layers was formed in them.

(5) The opening for viaholes was provided in the above-mentioned resin insulating layer between layers by carbon dioxide gas laser like the working example 1.

(6) Sputtering which targeted nickel was performed on condition of for [atmospheric pressure / of 0.6 Pa /, temperature / of 100 degrees C /, voltage 200W, and time] 5 minutes, and Ni membrane was formed in the above-mentioned resin insulating layer surface between layers. SV-4540 by Japan vacuum-technology incorporated company was used for the equipment for sputtering. The thickness of the formed Ni-metal layer 15 was 0.1 micrometer.

(7) The sputtering of the 0.05-micrometer-thick Cu was further carried out to the substrate which finished said processing. Conditions targeted Cu and were for [atmospheric pressure / of 0.5 Pa /, temperature / of 100 degrees C /, voltage 200W, and time] 1 minute. Subsequently, non-electrolytic copper plating was performed and the 0.7-micrometer-thick non-electrolytic copper plating film was formed.

(8) The commercial photosensitive dry film was stuck on both sides of the substrate in which said copper layer was formed, the photomask film was laid in them, the development was carried out to them by exposure and 0.8% sodium carbonate by 100mJ/cm², and 15-micrometer-thick plating resist was provided in them.

(9) Said electrolysis plating was performed further, the 15-micrometer-thick electrolysis plating film was formed, and thickness attachment of a conductor circuit and plating restoration of the viahole were performed.

(10) After carrying out the strip of the plating resist by KOH 5%, it etches with sulfuric acid, hydrogen peroxide mixed liquor, and the mixed liquor of nitric acid and chloride, The conductor circuit 16 (a viahole is included) with a

thickness of 16 micrometers which carries out dissolution removal of copper under plating resist and the nickel layer, and consists of a non-electrolytic copper plating film and an electrolytic copper plating film was formed (drawing 4).

[0049](Working example 3) Although it is the same as that of the working example 1, (1) Provide plating resist after the process of - (4), carry out (5), and plating resist is removed further, It is considered as the conductive pattern which removed the electroless plating film and became independent with sulfuric acid/hydrogen peroxide solution, It laminated to both sides of this substrate by the pressure of 10 kg / cm², carrying out temperature up of the 5-micrometer-thick heat-hardened type polyolefin resin sheet (made in Sumitomo 3M: trade name 1592) to the temperature of 50-180 degrees C, and the adhesives layer which follows a conductive pattern was provided in them (drawing 5).

[0050](Comparative example 1) Although it was the same as that of the working example 1, the thickness of adhesives was 50 micrometers and 180 micrometers and the opening for viaholes were 200 micrometers the thickness of the resin insulating layer between layers.

[0051](Comparative example 2) Although it was the same as that of the working example 1, the thickness of the adhesives layer was 0.5 micrometer and 10 micrometers and the opening for viaholes were 30 micrometers the thickness of the resin insulating layer between layers.

[0052](Comparative example 3) Although it was the same as that of the working example 1, the thickness of the adhesives layer was 1.0 micrometer and 30 micrometers and the opening for viaholes were 50 micrometers the thickness of the resin insulating layer between layers. It carried out.

[0053](Comparative example 4) Although it was the same as that of the working example 1, the thickness of the adhesives layer was 9 micrometers and 30 micrometers and the opening for viaholes were 50 micrometers the thickness of the resin insulating layer between layers. It carried out.

[0054](Evaluation of a working example and a comparative example) About the multilayer printed wiring board obtained by the working example and the comparative example. The thermo-cycle (HC) examination on the conditions of 1000 cycles was done at 55 ** - 125 ** (3 minutes each), and the existence of the noise at the time of making a signal (the existence of exfoliation with a conductor layer (the upper and lower layer conductor circuit) and the resin insulating layer between layers, 50 GHz, and 500 GHz) spread was measured. Measurement of the existence of a noise was performed by observing an input waveform and an output wave with product SSmade from IWATSU-570S synchroscope. The result is shown in Table 1. Even if it did the heat cycle test of 1000 cycles about the working examples 1, 2, and 3, exfoliation of a conductor layer was not observed as shown in Table 1, but exfoliation all generated the comparative examples 1-4. In the examination about the high frequency characteristic of 500 GHz, the effect excellent in especially the thing that used the polyethylene terephthalate film and the polyolefin resin sheet as

a resin insulating layer between layers was accepted.

[0055]

[Table 1]

[0056]

[Effect of the Invention] Generating of a noise can be controlled in the use under a high frequency band, without exfoliation with a conductor circuit and the resin insulating layer between layers arising according to the printed wired board of this invention, as explained above.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a mimetic diagram showing the manufacturing process of the multilayer printed wiring board concerning the working example 1.

[Drawing 2] It is a mimetic diagram showing the manufacturing process of the multilayer printed wiring board concerning the working example 1.

[Drawing 3] It is a mimetic diagram showing the manufacturing process of the multilayer printed wiring board concerning the working example 1.

[Drawing 4] It is a structure illustration of the multilayer printed wiring board concerning the working example 2.

[Drawing 5] It is a structure illustration of the multilayer printed wiring board concerning the working example 3.

[Explanations of letters or numerals]

1 Core substrate

2 Copper foil

3 Through hole

4 Roughened layer

5 Conductive paste

6 Conductor layer

7 and 7' adhesives layer

8 Insulating agent layer

9 The opening for viahole formation

10 Roughened layer

11 Catalyst core

12 Plating resist

13 Electrolytic copper plating film

- 14 Conductor circuit
- 15 Ni:metal layer
- 16 Conductor circuit

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-188482

(P2000-188482A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl.⁷
 H 05 K 3/46
 3/38

識別記号

F I
 H 05 K 3/46
 3/38

チ-コ-ド⁷ (参考)
 T 5 E 3 4 3
 A 5 E 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全12頁)

(21)出願番号

特願平10-365015

(71)出願人

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(22)出願日 平成10年12月22日(1998.12.22)

(72)発明者 王 東冬

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

(72)発明者 島田 慶一

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

(74)代理人 10008067

弁理士 小川 順三 (外1名)

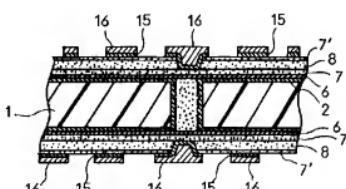
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層プリント配線板

(57)【要約】 (修正有)

【課題】ヒートサイクル条件下において、導体回路と層間樹脂絶縁層との間の剥離がなく、しかも高周波数帯域の低ノイズ化を実現できる多層プリント配線板を提供すること。

【解決手段】内層導体回路形成基板1上に設けられた層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路6と接する側に位置する接着剤層7と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層8とから構成すると共に、その接着剤層の厚さを1μm以上、50μm未満にしたこと、その接着剤層の厚さを層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満にしたこと、およびその接着剤層は、前記内層導体回路形成基板の表面形状に合わせて凸凹状に形成したことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層導体回路形成基板上に設けられた層間樹脂絶縁層を介して上層の導体回路が形成された多層プリント配線板において、

前記層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層とで構成すると共に、その接着剤層の厚さを1μm以上、50μm未満にしたことを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項2】 内層導体回路形成基板上に設けられた層間樹脂絶縁層を介して上層の導体回路が形成された多層プリント配線板において、

前記層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層とで構成すると共に、その接着剤層の厚さを、層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満にしたことを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項3】 内層導体回路形成基板上に設けられた層間樹脂絶縁層を介して上層の導体回路が形成された多層プリント配線板において、前記層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層とで構成すると共に、その接着剤層を、前記内層導体回路形成基板の表面形状に合わせて凹凸状に形成していることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項4】 前記接着剤層は、極性基を有するポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1に記載の多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層プリント配線板に関し、層間樹脂絶縁層と導体回路との密着性に優れ、高周波数帯域信号のノイズ抑制に有効な多層プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近のプリント配線板は高密度化という要請から、アディティブ法による製造方法が注目されている。この方法は、従来のサブトラクティブ法のようにパターンをエッチングのみにより形成する方法ではないため、ファインパターン化が可能である。このような技術としては、例えば、特公平4-55555号公報には、導体回路形成基板上にエポキシアクリレートにより層間樹脂絶縁層を形成し、フォトリソグラフィー法によりバイアホール用開口を設け、表面を粗化した後、めっきレジストを設けた後、無電解めっきして導体回路およびバイアホールを形成する方法が提案されている。ただし、この方法の場合、層間樹脂絶縁層をエポキシアクリレートのみによって形成しているため、導体回路との密着性が悪く、一方で導体回路との密着を良くするためには、導体回路表面を粗化しなければならず、これでは高

周波数の信号を伝搬させると表皮効果のために、信号が導体回路の表面部分のみを伝搬することから、表面粗化の影響を受けて、信号伝搬の遅延が生じるという問題があった。

【0003】 これに対し、特開昭61-193845号公報や特開平9-326561号公報には、層間樹脂絶縁層を2層構造とし、基板側を金属との密着性に優れる樹脂で構成するという技術が開示されている。例えば、特開昭61-193845号公報では、厚さ50μmの変性ポリオレフィンフィルムと厚さ1mmの無極性ポリオレフィンフィルムからなる層間樹脂絶縁層として使用している。一方、特開平9-326561号公報に開示する層間樹脂絶縁層は、第一の絶縁層の厚さが30～70μmで、第二の絶縁層の厚さが70μm以下である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、発明者らの研究ではこのような技術をもってしてもなお、ヒートサイクル条件下では、導体回路と層間樹脂絶縁層が剥離するという問題が見られた。その上、高周波数帯域の信号にノイズが発生するという新たな問題にも遭遇した。そこで、本発明の目的は、ヒートサイクル条件下においても、導体回路と層間樹脂絶縁層との間の剥離がなく、しかも高周波数帯域信号のノイズイズ化を実現できる多層プリント配線板の構造を提案することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上掲の目的を実現するために、既往研究した結果、発明者らは、導体回路と層間樹脂絶縁層との間の剥離、高周波数帯域信号のノイズの原因が、多層状層間樹脂絶縁層の構造、とくに接着剤層の厚さ、接着剤層と絶縁剤層との厚さの比率、接着剤層の形状に由来していることを知見し、本発明に想到した。即ち、本発明は下記①～③を要旨構成とするものである。

【0006】 ① 内層導体回路形成基板上に設けられた層間樹脂絶縁層を介して上層の導体回路が形成された多層プリント配線板において、前記層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層とで構成すると共に、その接着剤層の厚さを1μm以上、50μm未満にしたことを特徴とする多層プリント配線板。

② 内層導体回路形成基板上に設けられた層間樹脂絶縁層を介して上層の導体回路が形成された多層プリント配線板において、前記層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層とで構成すると共に、その接着剤層の厚さを、層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満にしたことを特徴とする多層プリント配線板。

③ 内層導体回路形成基板上に設けられた層間樹脂絶縁層を介して上層の導体回路が形成された多層プリント配

線板において、前記層間樹脂絶縁層を、基板上の前記内層導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層とで構成すると共に、その接着剤層を、前記内層導体回路形成基板の表面形状に合わせて凹凸形状に形成したことを特徴とする多層プリント配線板。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の第一の特徴は、層間樹脂絶縁層を、基板上の内層(下層)導体回路と接する側に位置する接着剤層と、その接着剤層上に設けられた絶縁剤層にて構成すると共に、その接着剤層の厚さを1μm以上、50μm未満にしたことにある。

【0008】ここで、接着剤層の厚さが1μm未満では、接着効果が小さく、ヒートサイクル時に導体回路と絶縁剤層との間で剥離が発生してしまう。本発明において、金属(内層導体回路)と密着する樹脂には、極性が付与されており、前記絶縁剤層を構成する無極性の樹脂とは熱膨張率が異なるので、該接着剤層の厚さを50μm以上になると、ヒートサイクル時に、接着剤層にクラックが発生してしまい、結局、導体回路と樹脂絶縁層との間で剥離が発生してしまうのである。つまり、極性を付与された樹脂からなる接着剤層の厚さは1μm以上、50μm未満で調製することができる、このような限定的な範囲内において層間樹脂絶縁層の耐ヒートサイクル性は著しく向上するのである。なお、この接着剤層の厚さは、2~30μmの範囲が最適である。

【0009】本発明の第二の特徴は、接着剤層の厚さと絶縁剤層の厚さの比率を、接着剤層の厚さが、層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満にすることにある。一般に、金属(導体回路や粗化層)と密着させる樹脂は、極性が付与されており、誘電率が高い。従って、接着剤層の厚さが層間樹脂絶縁層の5%未満では、接着剤層の電気特性の影響が上層(外層)側の導体回路に及ばないため、上層(外層)側と下層(内層)側の誘電率差が大きくなり、それ故にインピーダンス整合が得られなくなり、ノイズの原因となる。逆に、層間樹脂絶縁層が30%以上では、接着剤層の電気特性が上層(外層)側の導体回路にまで強く影響し、層間樹脂絶縁層の平均的な誘電率が高くなってしまい、やはりノイズが発生しやすくなる。つまり、極性を付与された樹脂からなる接着剤層の厚さを層間樹脂絶縁層の全体の厚さの5%以上、30%未満で調製することにより、ノイズを従来の予測をはるかに超える程度に低減することが可能になるのである。なお、接着剤層の厚さは層間樹脂絶縁層の全体の厚さの10%~25%にすることが望まし

い。

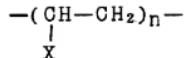
【0010】本発明の第三の特徴は、接着剤層は、内層導体回路形成基板の表面形状に合わせて凹凸として形成されている点の構成にある。一般に、導体回路形成基板の表面は、導体回路が形成されているが故に凹凸が存在している。本発明は基板表面の凹凸に合わせてそのまま凹凸形状とした接着剤層とすることにより、その上に形成される絶縁剤層との接触面積(界面)を大きくしたものである。このような構成にすると、接着剤層にクラックが発生した場合でも、そのクラックの進展を下層(内層)導体回路の側面で止めることができ、ひいては、ヒートサイクル時の導体回路と層間樹脂絶縁層との間で発生する剥離を効果的に抑制できるようになる。そして、このような構成により、層間樹脂絶縁層の平均的な誘電率を向上させることなく、上層(外層)側と下層(内層)側との誘電率差を小さくすることができ、ノイズ発生の防止が可能になる。

【0011】本発明における上記接着剤層の樹脂としては、極性基を持つ樹脂が用いられる。特に極性を付与したポリオレフィン系樹脂の使用が望ましい。その理由は、金属(導体回路)との密着性に優れるからである。かかるポリオレフィン系樹脂の例としては、熱硬化性ポリオレフィン樹脂または熱可塑性ポリオレフィン系樹脂を使用することができるが、特に熱硬化性ポリオレフィン樹脂の使用が望ましい。この理由は、多層プリント配線板を製造する場合、ポリオレフィン系樹脂からなる接着剤層上にさらに絶縁剤層を設けることになるが、下層側のポリオレフィン系樹脂が熱硬化性のものだと、加熱プレスによる変形がなく、バイアホールの位置すればがないからである。なお、熱可塑性ポリオレフィン樹脂の場合、破壊強度が高く、ヒートサイクル時に導体回路と樹脂との熱膨張係数の相違に起因して発生するクラックを抑制する効果に優れる。かかる熱可塑性ポリオレフィン樹脂は、その融点が200°C以上であることが好ましい。この理由は、プリント配線板には、実装のために半田層や半田ハンプを設けるが、半田層や半田ハンプを形成するために、200°C以上に加熱が必要となり、この加熱時に接着剤層の溶離を防止できるからである。

【0012】本発明において接着剤層用樹脂として用いられる上記ポリオレフィン系樹脂としては、下記①~④に示すような構造を有するものが好適である。

①下記構造式で示される1種の繰り返し単位からなる樹脂。

【化1】



但し、nは、1~10000

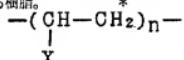
Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、

C 2~C 3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

② 下記構造式で示される繰り返し単位のうちの異なる 10*【化2】

2種類以上が共重合したものからなる樹脂。



但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、

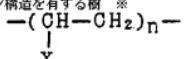
C 2~C 3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

③ 下記構造式で示される繰り返し単位を有し、その分子 ※脂。

主鎖中には、二重結合、オキシド構造、ラクトン構造、 【化3】

モノもしくはポリシクロペンタジエン構造を有する樹 ※



但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、

C 2~C 3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

④ 前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を

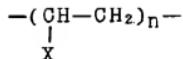
混合した混合樹脂、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記①、②、③の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂。なお、本発明で「樹脂」という場合は、いわゆる「ポリマー」および「オリゴマー」を包括する概念である。

【0013】①~③の樹脂について詳述する。前述した繰り返し単位の構造を含む①~③の樹脂を採用する理由は、破壊勧性値を低下させることなく、熱硬化型のポリオレフィンとすることが可能だからである。ここで、前記繰り返し単位中のXとして採用されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブリック基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。ここで、前記繰り返し単位中のXとして採用されるC 2~C 3の不飽和炭化水素としては、CH₂=CH-、CH₂-CH=CH-、CH₂=C(CH₃)-、アセチレン基から選ばれる少な

くとも1種以上が望ましい。

【0014】前記繰り返し単位中のXとして採用されるオキシド基としては、エボキシ基、プロポキシ基が望ましく、ラクトン基としては、β-ラクトン基、γ-ラクトン基、δ-ラクトン基から選ばれる少なくとも1種以上が望ましい。また、繰り返し単位中のXとしてC 2~C 3の不飽和炭化水素、オキシド基、ラクトン基、水酸基を採用する理由は、反応性が高く、これらの官能基を含む樹脂（この場合はオリゴマー）同士を架橋しやすいからである。さらに、nを1~10000とする理由は、nが10000を超えると溶剤不溶性となり扱いにくくなるからである。前記③の樹脂において、分子主鎖中の二重結合構造としては、下記構造式で示される繰り返し単位と、-(CH=CH)_m-または-(CH₂-CH=CH-CH=CH₂)_m-の繰り返し単位が共重合したものがよい。ここで、mは1~10000とする。

【化4】



但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、

C2~C3の不飽和炭化水素、

オキシド基またはラクトン基である。

前記④の樹脂において、分子主鎖のオキシド構造としては、エポキシ構造がよい。また、分子主鎖のラクトン構造としては、 β -ラクトン、 γ -ラクトン構造が望ましい。さらに、分子主鎖のモノ、ポリシクロベンタジエンとしては、シクロベンタジエンおよびビシクロベンタジエンから選ばれる構造を採用できる。前記共重合は、繰り返し単位がA B A B ···のように交互共重合する場合、繰り返し単位がA B A A B A A A B ···のようにランダム共重合する場合、あるいはA A A A B B B ···のようなブロック共重合する場合がある。

【0015】次に、④の樹脂について説明する。④の樹脂は、前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記①、②、③の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂である。これらのうち、前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合する場合は、樹脂粉末を有機溶剤に溶解させるか、あるいは熱溶融させて混合する。また、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂を混合する場合は樹脂粉末を有機溶剤に溶解させて混合する。この場合に混合する熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン(BT)樹脂から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。

【0016】さらに、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂を互いに架橋する場合は、C2~C3の不飽和炭化水素、オキシド基、ラクトン基、水酸基および分子主鎖中の二重結合、オキシド構造、ラクトン構造を架橋のための結合手とする。ポリオレフィン系樹脂は、わずかな極性基を導入することにより、導体回路との密着性を格段に向上させることができる。また、誘電率が3以下、誘電正接が0.5以下とエポキシ樹脂よりも低く、高周波数の信号でも伝搬遅延がない。また、耐熱性もエポキシ樹脂に比べて遜色がなく、半田溶融温度でも導体回路の剥離がみられない。極性基の導入方法としては、不飽和脂肪族カルボン酸やその無水物を変性処理する方法が一般的である。不飽和脂肪族カルボン酸としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコーン酸、アクリル酸、これらの酸無水物が望ましい。なお、本発明で使用される極性を持つ熱硬化型ポリオレフィン樹脂の市販品としては、住友スリーエム製の商品名1592が挙げら

れる。

【0017】次に、本発明において、上記接着剤層の上に形成する絶縁剤層は、熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの複合樹脂で構成することが好ましい。その熱硬化性樹脂としては、必要に応じて感光化されたものであってもよく、例えば、熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、非極性の熱硬化型ポリオレフィン樹脂、アリル化ポリフェニレンエーテル(旭化成製 A-PP-E)から選ばれる

少なくとも1種を用いることができる。

【0018】一方、熱可塑性樹脂の例としては、ポリメチルベンゼン(PMP)、ポリスチレン(PS)、ポリエーテルスルファン(PES)、ポリフェニレンエーテル(PP-E)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)などのエンジニアリングプラスチック、非極性の熱可塑性ポリオレフィン樹脂を用いることができる。なかでも、融点200°C以上の熱可塑型ポリオレフィン樹脂としては、三井化学製の商品名TPX(融点240°C)、出光石油化学製の商品名PS(融点270°C)が使用できる。

30 そのTPXは、前記繰り返し単位におけるXがイソブチル基の樹脂であり、またPSは、当該Xがフェニル基でシジオタクティック構造をもつ樹脂の例である。

【0019】本発明においては、上記絶縁層は無電解めっき用接着剤であってもよい。この無電解めっき用接着剤の例としては、特に、硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散してなるのが最適である。それは酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蝕つぼ状のアンカーからなる粗面化を形成するからである。

【0020】なお、上記無電解めっき用接着剤において使用される、特に硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が10μm以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させた凝集粒子、③平均粒径が2~10μmの耐熱性粉末樹脂粉末と平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④平均粒径が2~10μmの耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が2μm以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、⑤平均粒径が0.1~0.8μmの耐熱性粉末樹脂粉末と平

均粒径が0.8μmを越え、2μm未満の耐熱性樹脂粉末との混合物、⑤平均粒径が0.1～1.0μmの耐熱性粉末樹脂粉末を用いることが望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。上記の耐熱性樹脂粉末の例としては、アミン系硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂、アミノ樹脂から選ばれる少なく1種を用いることが望ましい。その理由は、酸化剤や酸で分解、溶解しやすいからである。

【0021】一方、耐熱性樹脂の例としては、イミダゾール硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。なお、粗化面の深さは、密着性を確保するために、R_{max} = 0.01～2.0μmとするのがよい。特にセミアディティブ法では、0.1～5μmがよい。密着性を確保しつつ、無電解めっき膜を除去できるからである。さて、本発明においては、上記絶縁剤層の上には、さらに金属との密着性に優れる接着剤層を設け、いわゆる層間樹脂絶縁層を3層としてもよい。これは層間樹脂絶縁層と上層(外層)導体回路との密着性を改善するためである。

【0022】なお、本発明において、導体回路は、無電解めっき用接着剤層上の粗化層を介して形成してもよく、また、長周期型周期律表の第4A族から第1B族で第4～7周期の元素、アルミニウム、またはすずのうちから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を形成した層間樹脂絶縁層上または無電解めっき用接着剤層上に形成してもよい。これらの金属の層は、各種樹脂との密着性が特に優れているからである。

【0023】前記第4A族から第1B族で第4～7周期の元素から選ばれる金属としては、Ni、Co、Cr、Ti、および貴金属から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。貴金属としては、Pd、Au、Ptが望ましい。また、この金属層の厚みは、0.02μm～0.2μmとすることが望ましい。この理由は、0.02μm以上の厚さになると、層間樹脂絶縁層と導体回路との密着性を確保することができ、一方、0.2μm以下であればスパッタリングにより金属層を形成した場合に応力が原因となって発生するクラックを防止できるだけなく、導体回路形成後に導体回路間の金属層をエッチング除去しやすいからである。なお、上記金属層は、無電解めっき、電解めっき、スパッタリング、蒸着、CVDなどの方法により形成される。

【0024】次に、本発明にかかる多層プリント配線板を製造する方法について説明する。

(1)まず、基板の表面に内層鋼パターンを形成した内層導体回路形成基板を作製する。この基板の例としては、ガラスエポキシ樹脂、ポリイミド基板、ビスマレイミドトリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板、ポリオレフィン樹脂基板から選ばれる少なくとも1種を用いる。

この基板への鋼パターンの形成は、鋼張積層板をエッチングして行う。また、この基板へのスルーホールの形成は、まずドリルで貫通孔を開け、この貫通孔の壁面および鋼箔表面に無電解めっきを施して形成する。その無電解めっきとしては銅めっきがよい。なお、フッ素樹脂基板のように、めっきのつきまわりが悪い基板の場合は、有機酸などからなる前処理液(商品名テトラエチチ)、プラズマ処理などの表面改質処理を行うことが望ましい。上記無電解めっきの後には、厚付けのための電解めっきを行う。この電解めっきは銅めっきが推奨される。

【0025】本発明の好ましい例としては、スルーホール内壁および電解めっき膜の表面を粗化処理する。この粗化処理は、黒化(酸化)～還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液をスプレー処理して行うか、銅ニッケルペルムの針状合金めっきを行って粗化層としたものがある。なお、必要に応じてスルーホール内には導電ペーストを充填し、さらにこの導電ペーストを覆う導体層(スルーホール被覆導体層)を設けてもよく、この導体層は無電解めっきもしくは電解めっきにて形成する。

【0026】(2)上記(1)の処理を終えた内層導体回路形成基板上に層間樹脂絶縁層を設ける。まず最初に接着剤層を形成する。この接着剤層は、未硬化液を塗布したり、フィルム状の樹脂を加熱加圧してラミネートすることにより形成される。なお、このときに、後述するように、絶縁剤層の一方の面に接着剤層を形成(ビルトアップ)しておき、このビルトアップ層を接着剤側を基板に押しつけて加熱加圧して形成してもよい。ついで、上記接着剤層に絶縁剤層を形成する。この絶縁剤層の形成は、接着剤層上に未硬化液を塗布したり、フィルム状樹脂を加熱加圧してラミネートすることにより形成される。また、金属層を設けた樹脂フィルムを加熱加圧して絶縁剤層としてもよい。さらに、必要に応じての絶縁剤層上にはさらに接着剤層を設けて3層としてもよい。

【0027】(3)次に上記層間樹脂絶縁層に、下層の導体回路との電気的接続を確保するために絶縁剤層に開口を設ける。この開口の穿設はレーザ光にて行う。このとき、使用されるレーザ光は、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザなどがある。レーザ光にて孔穿設した場合は、デスマニア処理を行う。デスマニア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また酸素プラズマ、C₆F₄と酸素の混合プラズマやコロナ放電などで処理してもよい。特にC₆F₄と酸素の混合プラズマは、樹脂表面に、水酸化カルボニル基などの親水性基を導入することができる、有利である。

【0028】(4)開口を形成した層間樹脂絶縁層の表面に、上述した記第4A族から第1B族で第4～7

周期の元素、アルミニウム、すずから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層をPVD法やCVD法で形成する。PVD法としては、スパッタリング、イオンビームスパッタリングなどの蒸着法が具体的に挙げられる。また、CVD法としては、アリルシクロベンタジフェニルパラジウム、ジメチルゴールドアセチルアセテート、スズテトラメチルアクリロニトリル、ジコハルトオクタカルボニルアクリロニトリルなどの有機金属(MO)を供給材料とするPE-CVD(Plasma Enhanced CVD)などが具体的に挙げられる。また、前記層間樹脂絶縁層を構成する鉛錆剤層が、無電解めっき層に接着剤であれば表面粗化を行う。例えは、前述した硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂層中に分散されてなる無電解めっき用接着剤であれば、酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、表面に蝋っぽ状のアンカーからなる粗化面を形成する。

【0029】(5)上記(4)において、第4A族から第1B族で第4～第7周期の元素、アルミニウム、すずから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を設けた場合は、次工程の無電解めっき層と同種の金属層をスパッタリングなどにより設ける。これは電解めっき膜との親和性を改善するためにである。具体的には、銅層をスパッタリングにより設けることが望ましい。

【0030】(6)つぎに、上記金属層に無電解めっきを行う。この無電解めっきは、銅めっきが最適であり、0.1～5μmの厚みとする。この理由は、後に行う電解めっきの導電層としての機能を損なうことなく、エッチング除去ができるようにするためである。次に、めっきレジストを形成する。めっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処理して行う。次に、無電解めっき膜をめっきリードとして電解めっきを行い、導体回路を厚付けする。電解めっき膜は、5～30μmがよい。

【0031】さらに、めっきレジストを剥離した後、無*

[電解めっき液]

| | |
|--------------------------|---------|
| 硫酸 | 180 g/l |
| 硫酸銅 | 80 g/l |
| 添加剤(アトックジャパン製商品名カバラシドGL) | |
| 1m1/l | |

[電解めっき条件]

| | |
|------|---------------------|
| 電流密度 | 1 A/dm ² |
| 時間 | 30分 |
| 温度 | 室温 |

【0034】(2)基板を水洗いし、乾燥した後、NaOH(10g/l)、NaClO₄(4.0g/l)、Na₃PO₄(6g/l)を酸化浴(黒化浴)、NaOH(10g/l)、NaBH₄(6g/l)を還元浴とし、導体回路、スルーホール3の全表面に粗化層4を設けた(図1d)。

*電解めっき膜および/またはめっきレジスト下の第4A族から第1B族で第4～第7周期の元素、アルミニウム、すずから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層をエッチング除去して独立した導体回路とする。そのエッチング液としては、硫酸-過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸などを使用できる。さらに、必要に応じて前記(2)～(6)の工程を繰り返すことにより多層化したプリント配線板を得る。なお、以上の説明は、導体回路をセミアディティブ法で形成した例であるが、本発明の製造方法としてはフルアディティブ法を採用することもできる。

【0032】

[実施例](実施例1)

(1)銅箔2の厚さが1.2μmで、コア基板1の厚さが0.8mmのBTレジン銅張積層板を出発材料とした(図1a)。まず、この銅張積層板を硫酸/過酸化水素水溶液でエッチングして厚さを3μmにした後、ドリル孔削して開口を設け(図1b)、次に、パラジウムースズコロイドを付着させ、下記組成で70℃の液温度で30分間、無電解めっきを施して、基板全面に0.7μmの無電解めっき層を形成した。

[無電解めっき液]

| | |
|-----------------------------|---------|
| EDTA | 150 g/l |
| 硫酸銅 | 20 g/l |
| HCHO | 30ml/l |
| NaOH | 40 g/l |
| α 、 α' -ビビリジル | 80mg/l |
| PEG | 0.1g/l |

[無電解めっき条件]

70℃の液温度で30分

【0033】ついで、以下の条件で厚付けのための電解めっきを施し、厚さ15μmの電解めっき膜を形成した(図1c)。

【0035】(3)そして、銅粒子を含む導電ペースト5をスクリーン印刷により、スルーホール3内に充填し、乾燥、硬化させた(図1e)。さらに、#400のペルト研磨紙(三共理化学製)を用いたペルトサンダー研磨により、粗化面4およびスルーホール3からみ出したペースト5を除去して、表面を平坦化した。次いで、

前記ペルトサンダー研磨による傷を取り除くため、厚さ3 μmになるまでバフ研磨を行った。

【0036】(4) 前記(3)で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付与してから無電解めっきを施すことにより、厚さ0.6 μmの無電解銅めっき膜6を形成した(図1f)。

* 【0037】(5) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 μmの電解銅めっき膜を形成し、導体層6の厚付け、およびスルーホール3に充填された導電ペースト5を覆う導体層6を形成した。この導体層6は、電源層、グラント層として機能するためバターンとはならず、プレーン状である。

〔電解めっき液〕

| | |
|-----|---------|
| 硫酸 | 180 g/l |
| 硫酸銅 | 80 g/l |

添加剤(アドテックジャパン製商品名カバラシドGL)

〔電解めっき条件〕

| | |
|------|---------------------|
| 電流密度 | 1 A/dm ² |
| 時間 | 30分 |
| 温度 | 室温 |

【0038】(6) 基板1の両面に、厚さ5 μmの熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート(住友3M製商品名1592)を温度50~180°Cまで昇温しながら圧力10 kg/cm²で積層して、接着剤層7を設けた(図2a)。

【0039】(7) さらに、下記①~③を混合して絶縁剤層8用無電解めっき用接着剤を得た。

①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル化物を35重量部、光感性モノマー(東亜合成製、アロニックスM315)3.15重量部、消泡剤(サンノブコ製、S-65)0.5重量部、NMPを3.6重量部で攪拌混合した。

②. ポリエーテルスルファン(PES)12重量部、エポキシ樹脂粒子(三洋化成製、ポリマーボール)の平均粒径1.0 μmのものを7.2重量部、平均粒径0.5 μmのものを3.09重量部を混合した後、さらにNMP30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合した。

③. イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN)2重量部、光開始剤(チバガイギー製、イルガキュア1-907)2重量部、光増感剤(日本化薬製、DET-X-S)0.2重量部、NMP1.5重量部を攪拌混合した。

【0040】(8) この無電解めっき用接着剤を接着剤層上にロールコータで塗布し、水平状態で20分間放置してから60°Cで30分の乾燥を行い、超高压水銀灯により300mJ/cm²で露光し、10°Cで1時間、その後150°Cで5時間の加熱処理をすることにより硬化して厚さ3.0 μmの絶縁剤層8を粗積して層間樹脂絶縁層を形成した(図2b)。

【0041】(9) 波長10.4 μmの炭酸ガスレーザにて層間樹脂絶縁層に直径5.0 μmの開口9を設けた(図2c)。

〔電解めっき水溶液〕

| | |
|-----|---------|
| 硫酸銅 | 180 g/l |
| 硫酸銅 | 80 g/l |

添加剤(アドテックジャパン製、商品名:カバラシドGL)

| |
|--------|
| 1 ml/l |
|--------|

* 【0042】(10) バイアホール形成用開口9を形成した基板を、クロム酸に19分間浸漬し、無電解めっき用接着剤層表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去して、当該接着剤層の表面を粗化し(粗化面は1.0で示す)、その後、中和浴液(ジブレイ社製)に浸漬してから水洗した(図2d)。

【0043】(11) 粗面化処理(粗化深さ3 μm)を行った基板に対し、パラジウム触媒(アドテック製)を付与することにより、無電解めっき用接着剤を用いた絶縁剤層8およびバイアホール用開口9の表面に触媒核を付与した(図3a)。

【0044】(12) 以下に示す組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬し、粗面全体に厚さ0.6 μmの無電解銅めっき膜を形成した。このとき、めっき膜が薄いため無電解めっき膜表面に凹凸が観察された。

〔無電解めっき水溶液〕

| | |
|--------------------------|---------|
| EDTA | 150 g/l |
| 硫酸銅 | 20 g/l |
| HCHO | 30 ml/l |
| NaOH | 40 g/l |
| α, α' -ビピリジル | 80 mg/l |
| PEG | 0.1 g/l |

〔無電解めっき条件〕

70°Cの液温度で30分

【0045】(13) 市販の光感性ドライフィルムを無電解めっき膜に張り付け、マスクを載置して、100 mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μmのめっきレジストを設けた(図3b)。

【0046】(14) 次いで、10~35°Cの水で基板を水洗した後、以下の条件にて電解銅めっきを施し、厚さ15 μmの電解銅めっき膜13を形成した(図3c)。

〔電解めっき条件〕

| | |
|------|---------------------|
| 電流密度 | 1 A/dm ² |
| 時間 | 30分 |
| 温度 | 室温 |

【0047】(15) そして、めっきレジスト12を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト12下の無電解めっき膜を硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッティングにて溶解除去し、無電解めっき膜と電解めっき膜からなる厚さ15μmの導体回路14(バイアホールを含む)を形成した(図3d)。

【0048】(実施例2)

(1) 実施例1の(1)～(6)を実施した。

(2) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)を35重量部、消泡剤(サンノブロウ、S-65)0.5重量部、ポリエーテルスルファン(PE-S)12重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4N-Z-CN)2重量部、NMP30重量部を混合した樹脂液をポリエチレンテラフタレートフィルムに塗布し、0℃で30分の乾燥を行い、絶縁樹脂フィルムを調整した。

(3) (1)の基板上に上記樹脂フィルムを積層し、温度50～180℃まで昇温しながら圧力10kg/cm²で加熱加圧して、絶縁層8を設けた。

(4) 基板の両面に、厚さ5μmの熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート(住友3M製:商品名1592)を温度50～180℃まで昇温しながら圧力10kg/cm²で積層して、接着剤層7'を設けて、層間樹脂絶縁層を形成した。

(5) 実施例1と同様にして上記層間樹脂絶縁層に炭酸ガスレーザーでバイアホール用開口を設けた。

(6) Niをターゲットにしたスパッタリング、気圧0.6Pa、温度1000℃、電圧200W、時間5分間の条件で行い、Ni薄膜を上記層間樹脂絶縁層表面に形成した。スパッタリングのための装置は、日本真空技術株式会社製のSV-4540を使用した。形成されたNi金属層15の厚さは、0.1μmであった。

(7) 前記処理を終えた基板に對して、さらに厚さ0.05μmのCuをスパッタした。条件は、Cuをターゲットにして気圧0.5Pa、温度1000℃、電圧200W、時間1分間であった。ついで無電解めっき膜を施し、厚さ0.7μmの無電解めっき膜を形成した。

(8) 前記銅層を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトマスクフィルムを載置して、100mJ/cm²で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15μmのめっきレジストを設けた。

(9) さらに前記電解めっきを施して、厚さ15μmの電解めっき膜を形成し、導体回路の厚付け、およびバイアホールのめっき充填を行った。

(10) めっきレジストを5%KOHで剥離除去した後、硫酸と過酸化水素混合液および硝酸と塩酸の混合液50

でエッティングを行い、めっきレジスト下の銅、ニッケル膜を溶解除去して無電解めっき膜と電解めっき膜からなる厚さ16μmの導体回路16(バイアホールを含む)を形成した(図4)。

【0049】(実施例3) 実施例1と同様であるが、

10 (1)～(4)の工程の後、めっきレジストを設け、(5)を実施し、さらにめっきレジストを除去して、硫酸/過酸化水素水で無電解めっき膜を除去して独立した導体パターンとし、この基板の両面に、厚さ5μmの熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート(住友3M製:商品名1592)を温度50～180℃まで昇温しながら圧力10kg/cm²で積層して、導体パターンに追従する接着剤層を設けた(図5)。

【0050】(比較例1) 実施例1と同様であるが、接着剤の厚みを50μmとし、層間樹脂絶縁層の厚さを1

20 80μm、バイアホール用開口を200μmとした。

【0051】(比較例2) 実施例1と同様であるが、接着剤層の厚みを0.5μmとし、層間樹脂絶縁層の厚さを10μm、バイアホール用開口を30μmとした。

【0052】(比較例3) 実施例1と同様であるが、接着剤層の厚みを1.0μmとし、層間樹脂絶縁層の厚さを30μm、バイアホール用開口を50μmとした。とした。

【0053】(比較例4) 実施例1と同様であるが、接着剤層の厚みを9μmとし、層間樹脂絶縁層の厚さを30μm、バイアホール用開口を50μmとした。とした。

【0054】(実施例、比較例の評価) 実施例、比較例で得られた多層プリント配線板について、-55℃～25℃(各3分)で1000サイクルの条件でのヒートサイクル(HC)試験を行い、導体層(上・下層導体回路)と層間樹脂絶縁層との剥離の有無、500GHzおよび5000GHzの信号を伝搬させた場合のノイズの有無を測定した。ノイズの有無の測定は、入力波形と出力波形をIWATSUSS-570Sシンクロスコープにて観察することにより行った。その結果を表1に示す。表1に示すとおり、実施例1、2、3については1000サイクルのヒートサイクル試験を行っても導体層の剥離は観察されなかったが、比較例1～4はいずれも剥離が発生した。また、5000GHzの高周波特性についての試験では、層間樹脂絶縁層としてポリエチレンテラフタレートフィルムおよびポリオレフィン樹脂シートを用いたものでは特に優れた効果が認められた。

【0055】

【表1】

| | 接着剤層 の厚さ | 接着剤層/層間 被覆絶縁層の比率 | H/C試験 (剥離) | 高周波特性 (Hz) | |
|------|-------------|---------------------|---------------|------------|------|
| | | | | 50G | 500G |
| 実施例1 | 5 μ m | 17% | 無 | 無 | 有 |
| 実施例2 | 5 μ m | 17% | 無 | 無 | 無 |
| 実施例3 | 6 μ m | 17% | 無 | 無 | 無 |
| 比較例1 | 50 μ m | 29% | 有 | 有 | 有 |
| 比較例2 | 0.5 μ m | 5% | 有 | 有 | 有 |
| 比較例3 | 1.0 μ m | 3% | 有 | 有 | 有 |
| 比較例4 | 9.0 μ m | 30% | 有 | 有 | 有 |

[0056]

【発明の効果】以上説明したように本発明のプリント配線板によれば、導体回路と層間樹脂絶縁層との剥離が生じることなく、高周波帯域下での使用に当たってもノイズの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にかかる多層プリント配線板の製造工程を示す模式図である。

【図2】実施例1にかかる多層プリント配線板の製造工程を示す模式図である。

【図3】実施例1にかかる多層プリント配線板の製造工程を示す模式図である。

【図4】実施例2にかかる多層プリント配線板の構造模式図である。

【図5】実施例3にかかる多層プリント配線板の構造模式図である。

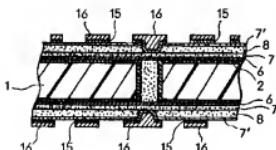
式図である。 【符号の説明】

614 2000/2001

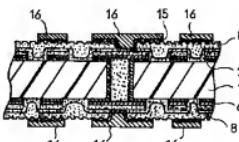
- * 1 コア基板
- 2 銅箔
- 3 スルーホール
- 4 粗化層
- 5 導電ペースト
- 6 導体層
- 7、7' 接着剤層
- 8 絶縁剝離層
- 9 バイアホール形成層
- 10 粗化層
- 11 触媒層
- 12 めっきレジスト
- 13 電解鋼めっき層
- 14 導体回路
- 15 N i 金属層
- 16 運送回路

*30

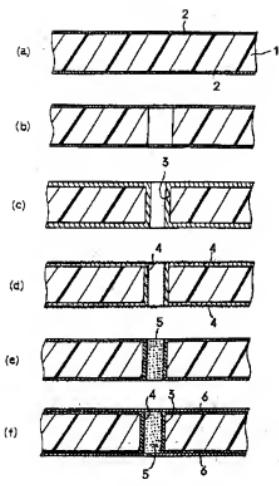
[图4]



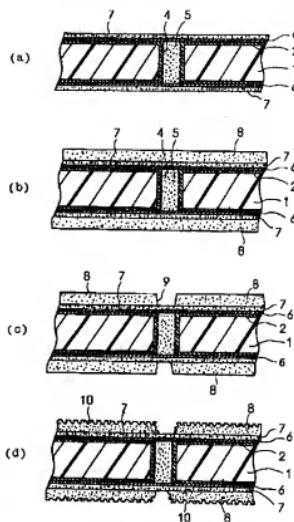
[图 5-1]



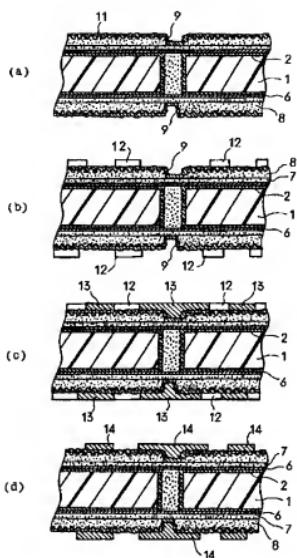
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 浅井 元雄
 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ
 ン株式会社内

F ターム(参考) 5E343 AA02 AA07 AA12 AA38 BB05
 BB15 BB24 BB71 BB72 CC33
 CC62 DD04 DD33 DD03 EE37
 ER02 ER16 ER18 GG02 GG04
 5E346 AA02 AA06 AA12 AA15 AA16
 AA23 BB01 CC08 CC09 CC10
 CC31 CC41 DD02 DD03 EE33
 EE38 FF02 FF07 GG02 GG15
 GG17 GG22 GG23 GG27 HH01
 HH11 HH18